



(19) Europäisches Patentamt

Europ. Patent Office

Offic. Europ. des brevets



(11) EP 0 841 346 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

13.05.1998 Bulletin 1998/20

(51) Int Cl. C08F 4/00

(21) Numéro de dépôt: 97401442.5

(22) Date de dépôt: 20.06.1997

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorité: 07.11.1996 FR 9613571

(71) Demandeur: ELF ATOCHEM S.A.

92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)

(72) Inventeurs:

- Dubois, Philippe
4260 Ciplet (Braives) (BE)
- Molneau Georges
4031 Angleur (BE)

- Teysse, Philippe
4121 Neuville En Condroz (BE)
- Jerome, Robert
4180 Tiff (BE)
- Senninger, Thierry
57700 Hayange (FR)

(74) Mandataire: Chaillot, Geneviève

Cabinet CHAILLOT,
16-20, avenue de L'Agent Sarre,
B.P. 74
92703 Colombes Cédex (FR)

(54) Procédé de (co)polymérisation radicalaire contrôlée de monomères (méth)acryliques, vinyliques, vinylidéniques et diéniques en présence d'un complexe de Rh, Co ou Ir

(57) Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on polymérisé ou copolymérisé en masse, solution, émulsion ou suspension, à une température pouvant descendre jusqu'à 0°C, au moins un desdits monomères en présence d'un système d'amorçage comprenant au moins un composé générateur de radicaux non peroxydique et au moins un catalyseur constitué par un complexe de métal, représenté par la formule $MA_a(L)_n$ dans laquelle M représente Rh, Co, ou Ir; A représente un halogène ou un pseudo-halogène; les L, identiques ou

différents, représentent chacun un ligand, pouvant être un ligand chiral, qui est choisi parmi le cyclooctadiène, $PRR'R''$, $P(OR)(OR')(OR'')$, $NRR'R''$, ORR' , SRR' , $SeRR'$, $AsRR'R''$, $SbRR'R''$, chaque R, R', R'' représentant indépendamment un groupe alkyle en C_1-C_{14} , éventuellement substitué, ou un groupe aromatique éventuellement substitué, au moins deux de ces ligands pouvant être reliés entre eux par un ou plusieurs radicaux bivalents; a est un entier tel que $1 \leq a \leq 3$; n est un entier tel que $1 \leq n \leq 5$, et en l'absence d'activateur.

Description

La présente invention est relative à un procédé de polymérisation ou copolymérisation radicalaire contrôlée de monomères (méth)acryliques et/ou vinyliques et/ou vinylidéniques (par exemple, vinylaromatiques) et/ou diéniques.

La polymérisation radicalaire constitue l'un des processus de polymérisation les plus exploités industriellement en raison de la variété des monomères polymérisables (70% des monomères commerciaux), de la facilité de mise en œuvre et des procédés de synthèse utilisés (émulsion, suspension, masse, solution). Toutefois, il est difficile en polymérisation radicalaire classique de contrôler la dimension des chaînes polymères et la distribution des masses moléculaires. Les polymères ainsi préparés contiennent des chaînes de très grandes et très faibles masses (polydispersité large), ce qui conduit à des matériaux aux propriétés non contrôlées. De plus, l'addition séquencée de monomère conduit à un mélange d'homopolymères.

Les techniques de polymérisation ionique ou coordinative, quant à elles, permettent un contrôle correct du processus, mais les conditions de réaction qu'exigent ces méthodes de polymérisation ne sont pas toujours réalisables à l'échelle industrielle (pureté des monomères et réactifs, atmosphère inerte). De plus, de nombreux monomères ne peuvent être polymérisés par ces techniques.

Bien qu'il existe à ce jour quelques exemples de polymérisation radicalaire contrôlée de monomères (méth)acryliques ou vinylaromatiques, les systèmes en question nécessitent soit des températures de polymérisation élevées comme avec les systèmes CuX₂/2',2'-bipyridine (X = halogène tel que Cl), l'amorceur étant un halogénure d'alkyle, ou avec CuX₂, l'amorceur étant l'azobisisobutyronitrile, soit la présence d'un activateur, de type acide de Lewis, sensible à l'eau (complexe de RuCl₂(PPh₃)₃). Or, lorsque la température est élevée, l'autoamorçage thermique se produit, ce qui conduit, notamment, à une diminution du contrôle de la polymérisation.

En outre, pour la polymérisation en émulsion ou en suspension, il est connu que la plupart des procédés sont mis en œuvre en milieu aqueux et, donc, il est nécessaire de travailler à des températures inférieures à 100°C pour assurer la stabilité de ces émulsions ou suspensions.

La température peut être, certes, abaissée, mais la présence d'acides de Lewis est alors nécessaire et cela implique de travailler en milieu anhydre.

Il est aussi nécessaire que le catalyseur ne soit pas dégradé par l'eau dans les conditions normales de polymérisation.

Le concept utilisé pour contrôler la polymérisation fait appel aux réactions d'oxydo-réduction par transfert d'atomes ou de groupes d'atomes de façon réversible. Le complexe métallique oscille entre deux degrés d'oxydation en permanence au cours de la polymérisation. Ce concept a été largement exploité en chimie organique et a été découvert par Kharasch en 1947 avec l'addition de polyhalogénométhanes sur des oléfines. Le mécanisme peut également faire intervenir des cycles d'additions oxydantes et d'éliminations réductrices. Dans les deux cas, il s'agit d'un processus qui se répète constamment sauf en cas de destruction progressive du catalyseur par des réactions secondaires.

Noriyuki Kameda a beaucoup étudié la polymérisation radicalaire de monomères vinyliques à l'aide de systèmes amorceurs comprenant des métaux du groupe 9 de la classification périodique, et notamment du rhodium ou de l'iridium.

Kameda (*Nippon Kagaku Kaishi* 1983, 8, 1196., *Kobunshi Ronbunshu* 1984, 41, 679., *Kobunshi Ronbunshu* 1985, 42, 485.) a étudié le complexe de rhodium RhH₂(Ph₂NNNPh)(PPh₃)₂ (RN = 36059-83-3), qui permet de polymériser le méthacrylate de méthyle (MAM), l'acétate de vinyle ou le styrène dans différents solvants (DMSO, benzène ou diméthylformamide). Dans le cas de la polymérisation du MAM, il observe une augmentation linéaire de la masse moyenne avec la conversion, ce qui serait signe d'une polymérisation vivante.

Plus récemment, Kameda (*Nippon Kagaku Kaishi* 1989, 4, 736. ou *Kobunshi Ronbunshu* 1979, 36, 347.) a étudié la polymérisation du MAM amorcée par les systèmes RhH(CO)(PPh₃)₃ / polyamine / CCl₄ ou RhH(CO)(PPh₃)₃ / CCl₄. Aucun caractère vivant n'est noté pour ce type de système.

Kameda (*Nippon Kagaku Kaishi* 1977, 8, 1216., *Nippon Kagaku Kaishi* 1976, 4, 682., *Nippon Kagaku Kaishi* 1979, 1, 122.) a également étudié la polymérisation du MAM initiée par le mélange d'un complexe de l'iridium, tel que IrCl(CO)(PPh₃)₂ (RN = 14871-47-1), IrCl(CO)(PPh₃)₃ (RN = 41114-18-5) ou Ir(H)(CO)(PPh₃)₃ (RN = 17250-25-8) et d'un halogénure d'alkyle tel que CBr₄, CCl₄ ou CHBr₃. Bien qu'il ait démontré que l'amorçage de la polymérisation fût radicalaire, il n'a pas noté de caractère vivant pour ce type de système.

Enfin, Kameda a polymérisé des monomères vinyliques avec un amorçage par des initiateurs radicalaires tels que le peroxyde de benzoyle Bz₂O₂ (RN = 94-36-0) ou l'hydroperoxyde de tertiobutyle Bu^tOOH (RN = 75-91-2), associés à un complexe du groupe 9, tel que, par exemple, RhCl(CO)(PPh₃)₂ ou IrCl(CO)(PPh₃)₂. A nouveau aucun caractère vivant n'est mentionné pour ce type de combinaison.

Le but de la présente invention consiste, par conséquent, à remédier aux inconvénients précités et à réaliser des polymérisations radicalaires qui permettent un contrôle identique aux polymérisations ioniques et coordinatives dans des conditions de synthèse acceptables industriellement et qui, par conséquent, permettent de synthétiser des homopolymères et des copolymères statistiques ou séquencés purs, parfaitement définis, dont la longueur est prédétermi-

née, lesquels n'ont pu jusque là être synthétisés.

D'une façon générale, le but de l'invention est de présenter un procédé de polymérisation ou copolymérisation radicalaire de monomères (méth)acryliques et/ou vinyliques et/ou diéniques permettant de contrôler la croissance des chaînes de polymères, le processus de polymérisation s'effectuant en masse, solution, émulsion ou suspension jusqu'à ce que la totalité du ou des monomères précédents soit consommée.

Pour cela, il est nécessaire d'éviter ou tout au moins de limiter les réactions de terminaison par recombinaison et dismutation et de favoriser un amorçage rapide de la polymérisation ou copolymérisation.

C'est ainsi qu'un des buts essentiels de l'invention est de proposer des catalyseurs et des amorceurs qui permettent, sans nécessiter une modification appréciable de la technologie classique, d'obtenir, dans des conditions industriellement et économiquement valables, des polymères et copolymères répondant aux exigences commerciales de régiosélectivité, de stéréosélectivité, de contrôle des masses moléculaires et de leurs distributions.

A cet effet, on prévoit, suivant la présente invention, un procédé de polymérisation ou copolymérisation radicalaire contrôlée de monomères (méth)acryliques et/ou vinyliques et/ou diéniques, caractérisé par le fait que l'on polymérisé ou copolymérisé en masse, solution, émulsion ou suspension, à une température pouvant descendre jusqu'à 0°C, au moins un desdits monomères en présence d'un système d'amorçage comprenant :

- au moins un composé génératrice de radicaux non peroxydique ; et
- au moins un catalyseur constitué par un complexe de métal, représenté par la formule suivante (I) :



dans laquelle :

- . M représente Rh, Co ou Ir ;
- . A représente un halogène ou un pseudo-halogène ;
- . les L, identiques ou différents, représentent chacun un ligand, pouvant être un ligand chiral, qui est choisi parmi le cyclooctadiène, PRR'R'', P(OR)(OR')(OR''), NRR'R'', ORR', SRR', SeRR', AsRR'R'', SbRR'R'', chaque R, R', R'' représentant indépendamment un groupe alkyle en C₁-C₁₄, éventuellement substitué, ou un groupe aromatique éventuellement substitué, au moins deux de ces ligands pouvant être reliés entre eux par un ou plusieurs radicaux bivalents ;
- . a est un entier tel que 1 ≤ a ≤ 3 ;
- . n est un entier tel que 1 ≤ n ≤ 5,

et en l'absence d'activateur.

M représente de préférence Rh.

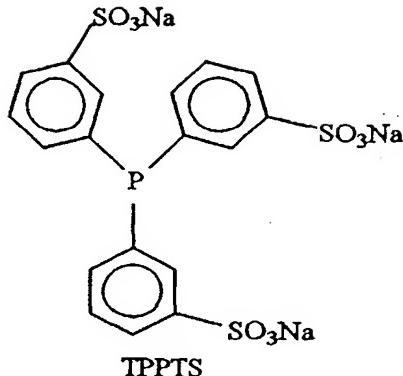
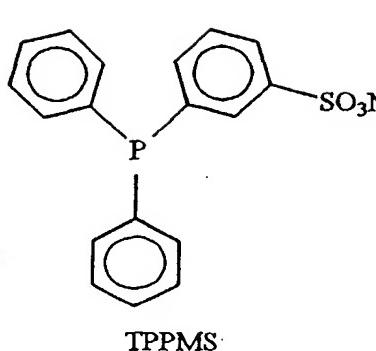
A représente un halogène choisi parmi Cl, Br, F et I, ou un pseudo-halogénure choisi notamment parmi CN, NCS, NO₂, NO₃, N₃, OCOCF₃, OCOCH₃ et BF₄.

Les radicaux bivalents qui peuvent relier certains ligands L peuvent être, par exemple, un radical alkylène, tel que les radicaux méthylène (-CH₂-), éthylène (-CH₂CH₂-), triméthylène (-CH₂CH₂CH₂-), lesquels peuvent eux-mêmes être substitués par exemple par un groupe alkyle en C₁-C₁₄ ou aryle.

En particulier, les L peuvent représenter chacun une monophosphine PRR'R'', R, R' et R'' représentant chacun indépendamment un groupe alkyle en C₁-C₁₄ pouvant être substitué par SO₃⁻, COOH, alcoxy, alkyl-S-, ou un groupe aromatique pouvant être substitué par au moins un substituant choisi notamment parmi halogène, tel que Cl, Br, F, alkyle, CF₃, alcoxy, NO₂, SO₃⁻, au moins deux de ces ligands pouvant être reliés pour former une polyphosphine, laquelle peut contenir au moins un hétéroatome, tel que N, P, S et O.

Comme exemples de groupes alkyle éventuellement substitués entrant dans la définition de R, R', R'', on peut citer méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, NCCH₂CH₂-⁻, et comme exemples de groupes aromatiques, éventuellement substitués, on peut citer phényle, 1-naphthyle, p-FC₆H₄, m-ClC₆H₄, o-CH₃OC₆H₄, p-CF₃C₆H₄, 2,4,6-triméthoxyphényle, C₆F₅, o-CH₃C₆H₄, p-CH₃C₆H₄, m-CH₃C₆H₄.

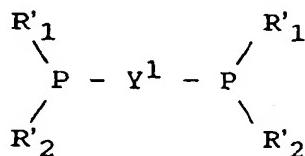
On peut également citer les monophosphines porteuses de groupements destinés à les rendre solubles, telles que le triphénylphosphine monosulfonate de sodium (TPPMS) ou le triphénylphosphine trisulfonate de sodium (TPPTS) :



et les monophosphines chirales, telles que la (S)-(+)-néomenthyldiphénylphosphine ((S)-NMDPP) (CAS Number = 43077-29-8).

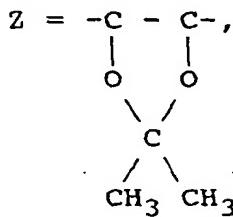
On peut également citer O-SMe-C₆H₄-P-Ph₂, ainsi que o-SMe-C₆H₄-PPh-C₆H₄-o-SMe.

20 Comme polyphosphines, on peut mentionner les composés de la formule générale suivante :



30 dans laquelle :

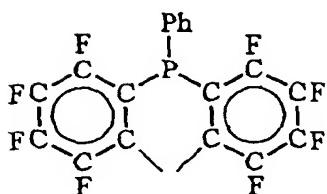
- R'₁ et R'₂ représentent chacun indépendamment alkyle, alkyle substitué, alkyle portant une fonction -COOH ou -NH₂, aryle, aryle substitué, tel que C₆H₅;
- Y¹ représente :
 - . alkylène ; alkylène substitué ;
 - . arylène ; arylène substitué ;
 - . binaphtyle ;
 - . 1,2-cyclopentyle ;
 - . (CR'₃R'₄)_n-Z-(CR'₅R'₆)_m, avec R'₃ à R'₆ représentant chacun indépendamment H ou alkyle ; n et m représentant chacun un nombre entier de 0 à 3; et



pyridile ou phénylène ;

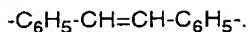
[(CR'₇R'₈)_p-T]_q-(CR'₉R'₁₀)_r, avec R'₇ à R'₁₀ représentant chacun indépendamment H ou alkyle ; p, q et r représentant un nombre entier de 1 à 5, et T = -O- ; -S- ; -NR'₁₁- ; -PR'₁₂ (R'₁₁, R'₁₂ = alkyle en C₁-C₁₄, aryle) ;

55



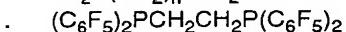
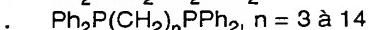
10

et



15 On peut citer en particulier :

- les diphosphines telles que, par exemple :



. les diphosphines chirales capables d'apporter une stéréospécificité à la polymérisation, comme :

- 25 - le (4R,5R)-(-)-O-isopropylidène-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)butane ((R,R)-DIOP) (CAS Number = 37002-48-5) ;

- le (4S,5S)-(+)-O-isopropylidène-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)butane ((S,S)-DIOP) ;

- le (R)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyl ((R)-BINAP) (CAS Number = 76189-55-4) ;

- le (S)-(-)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyl ((S)-BINAP) (CAS Number 76189-56-5) ;

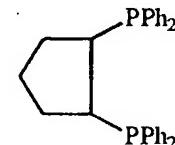
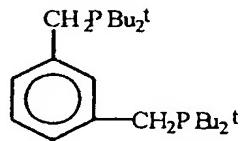
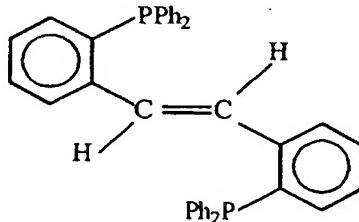
- le (2S,3S)-(-)-bis(diphénylphosphino)butane ((S,S)-CHIRAPHOS) (CAS Number = 648976-28-2) ;

- le (2S,4S)-(-)-2,4-bis(diphénylphosphino)-pentane ((S,S)-BDPP) (CAS Number = 77876-39-2) ;

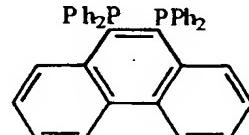
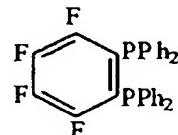
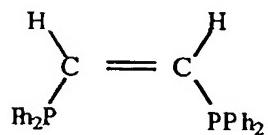
- le R-(+)-1,2-bis(diphénylphosphino)propane ((R)-PROPHOS) (CAS Number = 67884-32-6) ;

- les diphosphines représentées par les formules :

35

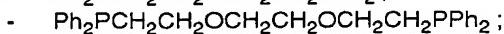
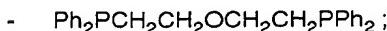


45



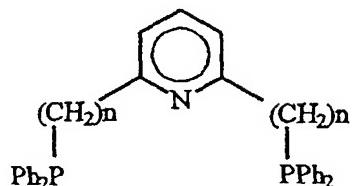
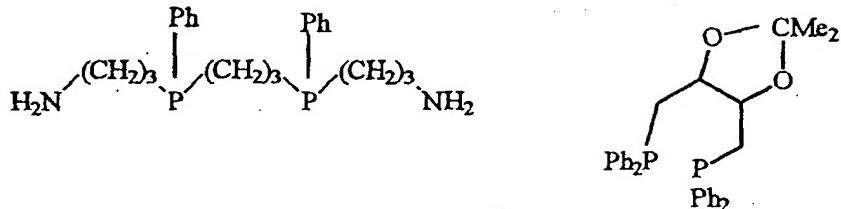
55

- les diphosphines contenant des hétéroatomes, comme par exemple :



- $\text{Ph}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{Ph}$;
 - $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{S}(\text{CH}_2)_p\text{PPh}_2$;
 (n, m et p représentant chacun indépendamment 2 ou 3) ;
 - les diphosphines de formule :

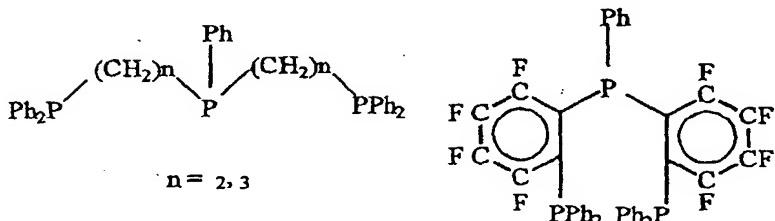
5



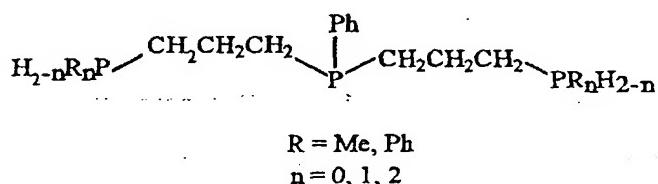
20

- les triphosphines, comme celles des formules :

25



35



avec PPh_2 pouvant être remplacé par PPhMe ou PM_2 .

Les ligands peuvent également être choisis dans la famille des phosphites $\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}'')$, avec par exemple R, R' et R'' choisis indépendamment parmi les groupes alkyles en C_1-C_{14} , particulièrement n-butyle, isopropyle, éthyle, méthyle, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$, et C_6H_4 .

Le complexe de formule (I) peut par ailleurs porter une charge cationique, le rendant plus apte à coordonner les monomères, surtout les monomères polaires. Cette charge cationique peut être apportée par extraction d'un ligand halogéné, par exemple à l'aide de AgBPh_4 , de AgBF_4 , de TIBF_4 ou de TIBPh_4 ou encore de $\text{AgB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ou de AgCF_3SO_3 .

Les complexes préférés sont ceux de la formule $\text{RhCl}(\text{PRR}'\text{R}'')_3$, R, R' et R'' étant tels que définis ci-dessus, et notamment le complexe de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ de numéro CAS 14694 95-2 ou son équivalent bromé $\text{RhBr}(\text{PPh}_3)_3$ (CAS = 14973-89).

Le complexe de formule (I) peut être introduit directement dans le milieu réactionnel, ou bien il peut être formé in situ dans ce milieu, à partir d'un sel métallique de formule MA_b ou $\text{MA}_b \cdot x\text{H}_2\text{O}$, M et A étant tels que définis ci-dessus, b valant 2 ou 3, et x étant compris entre 1 et 10, et des ligands L tels que définis ci-dessus.

On peut choisir les sels métalliques anhydres MA_b , parmi RhCl_3 (CAN = 100 49-07-7), RhI_3 (CAN = 15 492-38-3), CoCl_2 (CAN = 7646-79-9), CoF_2 (CAN = 10 026-17-2) et CoF_3 (CAN = 100 26-18-3), et les sels métalliques hydratés $\text{MA}_b \cdot x\text{H}_2\text{O}$, parmi $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CAN = 15 608-29-4), $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x étant compris entre 1 et 10) (CAN = 20 765-98-4)

et $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CAN = 7791-13-1).

Le catalyseur ne jouant pas le rôle de générateur de radicaux, il est donc indispensable de lui associer un tel composé. La réaction entre le générateur de radicaux et l'espèce du métal M décrite ci-avant donne lieu à une polymérisation contrôlée. On pourra ainsi poursuivre une polymérisation en ajoutant une nouvelle dose d'un monomère, éventuellement différent du premier. Si ce monomère est différent du premier, et qu'il est ajouté après épuisement du premier (ou jusqu'à une conversion élevée, supérieure à 80%, de préférence de 95%), on obtiendra un copolymère séquencé. S'il est ajouté en même temps que le premier, la copolymérisation sera aléatoire et on obtiendra un copolymère statistique. Pour la préparation de copolymères séquencés, on peut envisager l'utilisation d'un mélange de deux ou plusieurs catalyseurs, la seconde dose de monomère étant additionnée en présence d'un catalyseur différent mais toujours du type tel que défini dans le cadre de la présente invention, ce catalyseur devant alors être plus actif que celui déjà présent. C'est ainsi que l'on peut répéter cette opération à chaque nouvelle séquence que l'on veut préparer.

Suivant l'invention, des composés générateurs de radicaux qui conviennent particulièrement bien sont des composés halogénés activés par des effets électroniques donneurs et/ou récepteurs sur l'atome de carbone en position *a* du ou des halogènes dudit composé, notamment ceux indiqués ci-après :

Lorsque le générateur de radicaux est monofonctionnel, il peut être choisi dans les classes des composés suivants :

(a) les dérivés de formule :



où :

- Y = Cl, Br, I, F, H ou $-\text{CR}^1\text{R}^2\text{OH}$, R^1 et R^2 représentant chacun indépendamment hydrogène ou alkyle en C_1 - C_{14} ; et
- Z = Cl ou Br,

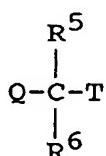
par exemple, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le tétrabromure de carbone, le bromotrichlorométhane, et le 2,2,2-tribromoéthanol ;

(b) les dérivés de formule :



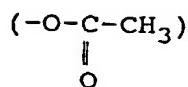
où R^3 représente un groupe phényle ; benzyle ; benzoyle ; alcooxycarbonyle ; R^4CO avec R^4 représentant alkyle en C_1 - C_{14} ou aryle ; alkyle ; mésityle ; trifluorométhyle ; ou nitro, comme, par exemple, l' α,α,α -trichlorotoluène, l' α,α,α -trichloroacétophénone, le trichloroacétate d'éthyle, le 1,1,1-trichloroéthane, le 1,1,1-trichloro-2-phényléthane, le trichlorométhylmésitylène, le 1,1,1-trichloro-2,2,2-trifluoroéthane et le trichloronitrométhane ;

(c) les dérivés de formule :



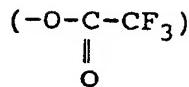
dans laquelle :

- Q représente un atome de chlore ou de brome ou un groupe acétate



5

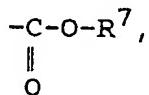
ou trifluoroacétate



10

ou triflate (O_3SCF_3) ;

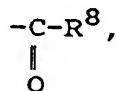
- R^5 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{14} ou un groupe aromatique, par exemple du type benzénique, anthracénique ou naphtalénique, ou un groupe $-CH_2OH$;
- T représente un groupe



20

avec R^7 représentant chacun hydrogène ou un groupe alkyle ou aromatique; un groupe CN ; un groupe

25



30

avec R^8 représentant alkyle en C_1-C_{14} , phényle ou isocyanate ; un groupe hydroxyle ; un groupe nitro ; un groupe amino substitué ou non ; un groupe alkoxy en C_1-C_{14} ; un groupe R^9CO , avec R^9 représentant alkyle en C_1-C_{14} ou aryle ;

- R^6 représente un groupe entrant dans les définitions de R^5 ou de Q ou un groupe fonctionnel tel qu'hydroxyle, nitro, amino substitué ou non, alkoxy en C_1-C_{14} , acyle, acide carboxylique, ester ;

35

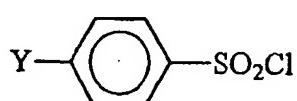
comme, par exemple, l'acide 2-bromopropionique, l'acide 2-bromobutanoïque, l'acide 2-bromoheptanoïque, le 2-bromo-2-méthylpropionate d'éthyle, le bromoacetonitrile, le 2-bromopropionitrile, la 2-bromoisobutyrophénone et le chloroacétylisocyanate ; le 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol et le 2-bromo-2-nitropropane ;

40

(d) les composés lactones ou lactames halogénés en α , comme l' α -bromo- α -méthyl- γ -butyrolactone ou α -bromo- γ -valérolactone, le lauryllactame halogéné ou le caprolactame halogéné ;

45

(e) les N-halosuccinimides, comme le N-bromosuccinimide, et les N-halophtalimides, comme le N-bromophthalimide ;

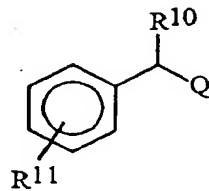
(f) les halogénures (chlorures et bromures) d'alkyl-sulfonyle, le reste alkyle étant notamment en C_1-C_{14} , ainsi que les halogénures d'arylène-sulfonyle, tels que ceux de formule :

50

où $Y = Me, Cl, OMe, NO_2$

(g) les composés de formule :

5



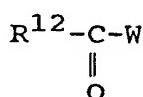
10

où :

- R¹⁰ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₄ ou un groupe acide carboxylique, ester, nitrile ou cétone ;
- R¹¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₄, hydroxyle, acyle, amine substituée ou non, nitro, alcoxy en C₁-C₁₄ ou sulfonate (SO₃⁻Na⁺ ou K⁺) ; et
- Q a la signification donnée précédemment ;

15 (h) les composés de formule :

20



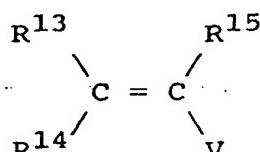
25

où :

- R¹² représente alkyle en C₁-C₁₄ ou aryle ; et
- W représente un halogène, préférentiellement Cl et Br, ou un pseudohalogène tel que N₃, SCN ;

30

(i) les composés de formule :



35

où :

- R¹³, R¹⁴ et R¹⁵ représentent chacun indépendamment alkyle en C₁-C₁₄ ou aryle ; et
- V représente un halogène, tel que préférentiellement Cl, Br, ou également un groupement acétate, trifluoroacétate, triflate ;

40

et

45 (j) les halogénures aromatiques de formule :

50

Ar - U

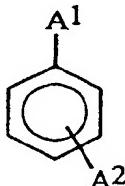
55

où :

- Ar représente un groupement aromatique tel que C₆H₅- pouvant être substitué en position méta, ortho ou para par un groupement électroattracteur, tel que NO₂, NO₃, SO₃, ou électrodonneur, tel qu'un groupement alkyle ou un groupement -ONa ; et

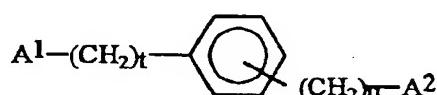
- U représente un halogène, tel que préférentiellement Cl ou Br.

On peut également envisager l'utilisation de générateurs de radicaux bifonctionnels et de fonctionnalité supérieure ; les générateurs de radicaux bifonctionnels peuvent être constitués de deux générateurs de radicaux monofonctionnels A¹ et A² issus des classes (c) à (j) précitées, reliés par une chaîne d'unités méthylène ou par un cycle benzénique ou par une combinaison des deux, tels que représentés par les formules : A¹-(CH₂)_s-A² avec s entier de 1 à 14,



et

20



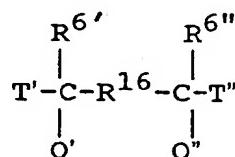
25

avec t et u représentant chacun indépendamment un entier de 1 à 14.

Dans le cas où A¹ et A² sont issus de la classe (c), on peut présenter les générateurs de radicaux bifonctionnels sous la formule :

30

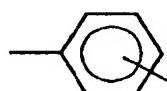
35



dans laquelle :

- 40
- T' et T'' représentent chacun indépendamment un groupe entrant dans la définition de T ;
 - Q' et Q'' représentent chacun indépendamment un groupe entrant dans la définition de Q ;
 - R^{6'} et R^{6''} représentent chacun indépendamment un groupe entrant dans la définition de R⁶ ; et
 - R¹⁶ représente un groupe -(CH₂)_s- ;

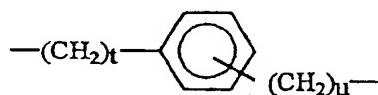
45



50

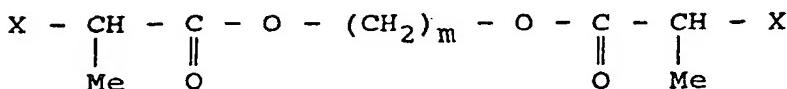
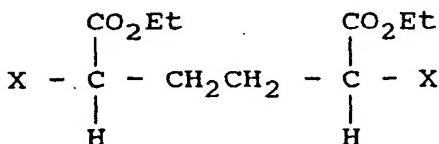
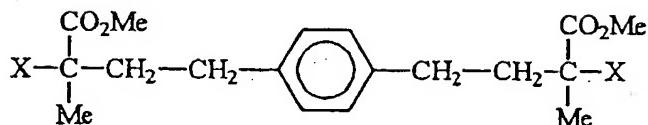
ou

55



tels que définis ci-dessus.

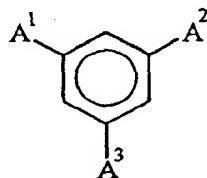
On peut par exemple citer les amorceurs bifonctionnels des formules :



30 avec X = halogène, tel que Br et Cl ; et m = entier de 1 à 10.

L'emploi d'un amorceur bifonctionnel permet la préparation de copolymères triséquencés de type A(b)B(b)A, en synthétisant d'abord le bloc central difonctionnel, qui sert à amorcer la polymérisation du monomère A.

35 Les composés générateurs de radicaux multifonctionnels peuvent être constitués d'au moins trois groupements générateurs de radicaux monofonctionnels A¹, A² et A³ issus des classes (c) à (j) précitées reliés entre eux par un cycle benzénique, comme, par exemple, ceux répondant à la formule :



45

D'autres composés générateurs de radicaux bifonctionnels sont les tri- ou tétrahalométhanes et les dérivés tri-chlorométhylés des classes (a) et (b) précitées, ces mêmes tri- et tétrahalométhanes pouvant également servir de composés générateurs de radicaux multifonctionnels.

50 On pourrait également utiliser d'autres composés générateurs de radicaux difonctionnels que ceux représentés ci-dessus, notamment ceux de la famille des anhydrides acétiques comme l'anhydride d'acide chloroacétique et l'anhydride d'acide chlorodifluoroacétique ainsi que des générateurs de radicaux de polymérisation radicalaire classique comme les composés azoïques, un exemple représentatif de ces derniers étant notamment le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile.

55 La longueur des chaînes polymères étant préalablement déterminée par le rapport molaire du ou des monomères (méth)acryliques ou vinyliques ou diéniques sur le ou les composés générateurs de radicaux, ce rapport est de 1 - 100 000, avantageusement de 50 à 2 000. Quant au rapport molaire du métal M sur le (ou les) générateur(s) de radicaux, il est généralement compris entre 0,01 et 100, avantageusement entre 0,05 et 20 et plus particulièrement

inférieur ou égal à 1. Le rapport molaire L:M, dans le cas de la formation du composé (I) in situ, peut être compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 1 et 5.

Le paramètre de la température de polymérisation ou de copolymérisation est un point extrêmement important qui distingue le procédé de l'invention des procédés utilisant des systèmes catalytiques actuellement connus. Avec les procédés catalytiques connus, il se produit une inactivité du catalyseur en dessous d'une température qui se situe autour de 100°C en l'absence d'activateur. C'est ainsi qu'à 50°C, il ne se produit pas de polymérisation avec le catalyseur CuCl/2,2-bipyridine, et, en l'absence d'activateur, avec le catalyseur RuCl₂(PPh₃)₃, et cela même après plusieurs jours de réaction. On peut parler, dans le cadre de la présente invention, de conditions réactionnelles douces car il est très peu courant que des catalyseurs en synthèse restent actifs à des températures pouvant descendre jusqu'à 0°C à la pression atmosphérique. Cet avantage est extrêmement important d'autant plus que le stéréocontrôle de la réaction de polymérisation ou copolymérisation est favorisé par un abaissement de la température. D'autre part, les conditions réactionnelles en masse (c'est-à-dire dans le ou les monomères purs) et en solution, émulsion ou suspension sont d'une manière générale identiques. La température et tous les rapports molaires peuvent être les mêmes quel que soit le procédé de réaction utilisé. La possibilité de travailler, sans risques, dans le monomère pur constitue bien entendu une amélioration au regard des polymérisations radicalaires classiques. La concentration en centres actifs étant constante tout au long de la réaction de polymérisation ou copolymérisation en raison de l'absence de réactions de terminaison, l'exothermie importante et brutale (ou effet Trommsdorf) des polymérisations radicalaires classiques ne se produit pas. Pour le procédé industriel, ceci constitue bien entendu un progrès important puisque les polymérisations ou copolymérisations menées dans ces conditions ne risquent plus de devenir totalement incontrôlées. D'une manière générale, la polymérisation ou copolymérisation sera effectuée à une température de 0°C à 130°C, avantageusement entre 20 et 80°C sans aucune perte d'activité du catalyseur.

Les systèmes d'amorçage selon l'invention étant compatibles avec l'eau, on pourra donc effectuer les réactions de polymérisation ou copolymérisation en milieu aqueux, en présence ou non d'émulsifiants. C'est ainsi que les polymérisations en milieu aqueux sont effectuées soit en suspension (composé générateur de radicaux insoluble dans l'eau) soit en émulsion (composé générateur de radicaux soluble dans l'eau) en présence d'émulsifiants. Les émulsifiants peuvent être des surfactants anioniques, tels que le dodécylbenzène sulfonate de sodium, le dodécyl sulfate de sodium, le lauryl sulfate de sodium et leurs mélanges ou du type neutre comme les esters de glycol, les esters de sorbitane et de polyéthylène glycol tels que le monolaurate, le monopalmitate, oléate et stéarate de sorbitane et de polyéthylène glycol, les esters d'acides gras et de polyéthylène glycol tels que le stéarate de polyéthylène glycol et les éthers d'alcool gras et de polyéthylène glycol tels que les éthers stéarylque et cétylique de polyéthylène glycol.

Les réactions de polymérisation ou copolymérisation de l'invention, lorsqu'elles sont menées en solution, peuvent bien entendu également se faire en présence d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques appartenant aux familles de solvants suivantes :

- les hydrocarbures aromatiques (apolaires aprotiques) : benzène, toluène, éthylbenzène, xylène ;
- les hydrocarbures chlorés (polaires aprotiques) : chlorure de méthylène, chlorobenzène ;
- les éthers, tels que le diphenyl éther ;
- les éthers cycliques (polaires aprotiques) : tétrahydrofurane (THF), dioxane ;
- les esters (polaires) : acétate d'éthyle, acétate de cyclohexyle ;
- les cétones (polaires) : méthyl éthyl cétone, cyclohexanone.

Les solvants organiques précités conviennent particulièrement bien lorsque les monomères à polymériser ou copolymériser sont des monomères acryliques (méthacrylates, acrylates, l'acrylonitrile) et vinylaromatiques tels que styréniques.

Dans certains cas, notamment dans la polymérisation du méthacrylate de n-butyle et du styrène, on pourra utiliser l'hexane et le cyclohexane et dans la polymérisation de l'acétate de vinyle et de l'acrylonitrile, on pourra utiliser le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'acetonitrile ou l'acétone.

On peut également envisager un mélange d'eau et d'au moins un solvant précité, comme le mélange eau/THF (cf Exemple 1). Dans de tels cas, l'eau est bénéfique car elle permet d'augmenter le rendement de la réaction de polymérisation.

Ainsi, conformément à la présente invention, on peut avantageusement conduire la (co)polymérisation des (méth) acrylates d'alkyle et du styrène en présence du système d'amorçage halogénure d'alkyle/RhCl(PPh₃)₃ dans un mélange eau/solvant organique.

D'une manière générale, le procédé de polymérisation et de copolymérisation suivant l'invention se déroule d'une manière identique pour l'homopolymérisation et la copolymérisation statistique. Pour la préparation de copolymères séquencés y compris les copolymères séquencés en étoile, les conditions expérimentales peuvent changer lors de l'addition d'un monomère différent du premier après la polymérisation du premier monomère. Par exemple, on peut faire varier la température dans un sens ou dans l'autre, la seconde dose pouvant être ajoutée avec un solvant. Pour

la préparation de macromonomères ou de polymères α,ω fonctionnalisés (téléchéliques), on pourrait envisager le même type de variation de conditions expérimentales.

Comme monomères polymérisables et copolymérisables en présence du système d'amorçage de polymérisation ou copolymérisation proposé, on peut citer les monomères (méth)acryliques et vinyliques (vinylaromatiques, esters vinyliques comme acétate de vinyle ; chlorure de vinyle et fluorure de vinyle), ainsi que vinylidéniques (fluorure de vinylidène).

Le système d'amorçage selon l'invention convient aussi pour la (co)polymérisation de monomères oléfiniques, éventuellement fluorés, comme l'éthylène, le butène, l'hexène, le 1-octène.

Par monomère acrylique au sens de la présente invention, on entend un monomère choisi parmi les acrylates d'alkyle primaire, secondaire ou tertiaire, dont le groupe alkyle, le cas échéant substitué par exemple par au moins un atome d'halogène, tel que fluor, et/ou au moins un groupe hydroxyle, contient 1 à 18 atomes de carbone, en mentionnant plus particulièrement l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de tertiotbutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, l'acrylate de nonyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isodécyle, ainsi que l'acrylate de phényle, l'acrylate d'isobornyle, les acrylates d'alkylthioalkyle ou d'alcoxyalkyle, l'acrylonitrile et les dialkylacrylamides.

Par monomère méthacrylique au sens de la présente invention, on entend un monomère choisi parmi les méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle, le cas échéant substitué, par exemple par au moins un atome d'halogène comme le fluor et/ou au moins un groupe hydroxyle, contient 1 à 18 atomes de carbone, comme les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de 2,2,2-trifluoroéthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle, de n-amyle, d'i-amyle, d'hexyle, d'éthyl-2 hexyle, de cyclohexyle, d'octyle, d'i-octyle, de décyle, de β -hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, d'hydroxybutyle, ainsi que le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de norbornyle, le méthacrylonitrile et les dialkylméthacrylamides.

Par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à insaturation éthylénique tel que le styrène, le vinyltoluène, l'alphanéthylstyrène, le méthyl-4-styrène, le méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène, l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, le diméthyl-3,4-styrène, le chloro-2-styrène, le chloro-3-styrène, le chloro-4-méthyl-3-styrène, le tert.-butyl-3-styrène, le dichloro-2,4-styrène, le dichloro-2,6-styrène et le vinyl-1-naphtalène.

Par monomère diénique, on entend un diène choisi parmi les diènes linéaires ou cycliques, conjugués ou non-conjugués comme par exemple le butadiène, le 2,3-diméthyl-butadiène, l'isoprène, le 1,3-pentadiène, le 1,4-pentadiène, le 1,4-hexadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 5-méthylène-2-norbornène, le 5-vinyl-2-norbornène, les 2-alkyl-2,5-norbornadiènes, le 5-éthylène-2-norbornène, le 5-(2-propényl)-2-norbornène, le 5-(5-hexényl)-2-norbornène, le 1,5-cyclooctadiène, le bicyclo[2,2,2]octa-2,5-diène, le cyclopentadiène, le 4,7,8,9-tétrahydroindène et l'isopropylidène tétrahydroindène.

Suivant l'invention, il a été constaté que, par une combinaison judicieuse d'un complexe de métal tel que défini précédemment, et d'un composé générateur de radicaux de polymérisation, on peut arriver à obtenir des homopolymères et des copolymères séquencés et statistiques parfaitement définis et contrôlés ainsi que des copolymères à gradient, des copolymères étoilés et des macromonomères et des polymères α,ω fonctionnalisés (téléchéliques) qui n'ont jusqu'ici pu être synthétisés avec les procédés de polymérisation radicalaire classiques.

L'invention concerne donc également les polymères ou copolymères tels qu'obtenus par le procédé précité, de masses moléculaires contrôlées et de polymolécularité étroite.

Les polymères et copolymères de monomères (méth)acryliques, vinyliques tels qu'obtenus par le procédé de l'invention présentent des masses moléculaires M_n se situant entre 1000 et 500 000 g/mole et une polymolécularité M_w/M_n particulièrement étroite, inférieure à 2, voire inférieure à 1,5. De plus, le procédé de l'invention est extrêmement régiosélectif, c'est-à-dire qu'il permet un excellent contrôle sur l'orientation des unités monomères lors de la propagation. D'autre part, les enchaînements s'orientent exclusivement tête à queue et non plus tête à tête comme cela pouvait être le cas en polymérisation radicalaire classique. Cela favorise la stabilité thermique des polymères et copolymères ainsi préparés. L'absence de réactions de terminaison élimine toute autre possibilité d'enchaînement tête à tête.

En comparaison avec les procédés de polymérisation et de copolymérisation radicalaires et ioniques connus, le procédé de la présente invention présente les avantages suivants :

- polymérisation homogène et vivante. Comme cela est montré dans les Exemples ci-après, la polymérisation est vivante selon les critères généralement avancés : évolution linéaire des masses moyennes en fonction de la conversion, évolution linéaire de $\ln(1/(1\text{-conversion}))$ ou de $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps, reprise de la polymérisation après ajout d'une nouvelle dose de monomère (Penczek, S. Dans *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 1991, 12, 77) ;
- excellent contrôle moléculaire : M_w/M_n étroit inférieur à 2 ; bonne corrélation entre la M_n théorique et la M_n expérimentale ; possibilité de préparation de copolymères séquencés y compris ceux en étoile ;
- polymérisation quantitative entraînant une consommation totale du monomère ;

- conditions de température douces allant de 0°C à 130°C en particulier de 20 à 80°C, et pression ordinaire (légère surpression d'azote) ;
- le temps de réaction dépend de la concentration du milieu réactionnel. En effet, plus la concentration en monomère est faible, plus la cinétique de polymérisation sera lente ;
- compatibilité en milieux aqueux car les catalyseurs utilisés ne se dégradent pas en présence d'eau, la présence d'eau étant même bénéfique dans le cas des mélanges eau/THF. Possibilité de polymérisation en émulsion et suspension, en présence ou non d'émulsifiants, l'utilisation de phosphines solubles telles que, par exemple, $((\text{Na}^+\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4)_3\text{P})$ permettant de solubiliser le complexe dans la phase aqueuse ;
- possibilité de stéréocontrôle, c'est-à-dire du contrôle de la tacticité hétéro, syndio ou isotactique, en utilisant des catalyseurs chiraux ;
- excellent contrôle de la synthèse des polymères ou copolymères obtenus dont les masses moléculaires varient entre 1000 et 500 000 g/mole (la masse moléculaire du polymère obtenu est déterminée par le rapport molaire initial monomère/amorceur et ce, jusqu'à des masses de 500 000 g/mole) ;
- la résistance à la dégradation thermique des polymères et copolymères est améliorée en raison de l'absence de réactions de terminaison (combinaisons et disproportions), pouvant être montrée notamment par analyse thermogravimétrique ;
- obtention de produits difficilement accessibles par les techniques de polymérisation usuelles, tels que copolymères séquencés purs, copolymères statistiques définis et polymères hyperbranchés utilisables comme adhésifs de formulation contrôlée, additifs antichocs, agents émulsifiants, agents interfaciaux ;
- obtention de matériaux à propriétés améliorées ; l'absence de doubles liaisons terminales permet d'augmenter la température de dépolymérisation des polymères, notamment du PMMA ;
- polymérisation contrôlée qui permet d'éviter l'autoaccélération de la polymérisation (appelée effet de gel ou effet Trommsdorf). Le contrôle de la polymérisation par le complexe de métal M permet d'éviter l'autoaccélération subite de la polymérisation avec prise en masse très rapide. Ce phénomène est en général néfaste pour l'industriel et le produit. En particulier, pour le PMMA devant se présenter sous forme de plaques coulées, il est important que la polymérisation soit contrôlée afin d'éviter l'apparition de bulles, ou de défauts à la surface de la plaque. On peut parvenir à éviter le point de gel à l'aide de cycles, parfois longs, de températures adaptés. Une seule température est préférentiellement utilisée, ce qui est une simplification pour le procédé.

On peut également indiquer que les complexes du rhodium n'exigent pas de conditions soignées de polymérisation, telles que celles employées par exemple avec des catalyseurs de type Ziegler-Natta.

On donne ci-après des exemples non limitatifs décrivant la préparation de polymères tels qu'obtenus suivant le procédé de la présente invention.

Les masses moléculaires moyenne en nombre expérimentales (\overline{Mn}_{exp}) sont obtenues par chromatographie de perméation sur gel (GPC) calibré avec des étalons de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) monodisperses, sauf indication contraire. Les masses moléculaires moyennes en nombre théoriques ($\overline{Mn}_{théo}$) sont calculées à partir du rapport molaire monomère/amorceur, corrigé par le rendement ($\overline{Mn}_{théo} = ([M] \times \text{rendement}) / ([\text{amorceur}] \times 100)$, [M] étant la concentration en monomère. Le facteur f est le facteur d'efficacité d'amorçage, soit $\overline{Mn}_{théo}/\overline{Mn}_{exp}$. L'indice de polymolécularité ou polydispersité est Mw/\overline{Mn} .

Exemple 1 : Polymérisation du MMA dans un mélange eau/THF à 60°C

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique, on introduit 192 mg (0,2076 millimole) de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Le ballon est équipé d'un robinet à trois voies permettant l'utilisation de la méthode de Schlenk ; le ballon peut ainsi être placé sous azote via un cycle vide-azote répété à trois reprises. On additionne alors à la seringue (purgée à l'azote) 2,0 ml de THF, ainsi que 2,0 ml d'eau désionisée (tous deux préalablement dégazés par congélation et décongélation effectuées sous vide). On injecte alors 2,80 g (3,0 ml) de MMA, préalablement distillé pour éliminer les stabilisants. Ensuite, on ajoute 1,0 ml d'une solution de CCl_4 à une concentration de 0,1036 mole/litre dans le THF.

La concentration en MMA est donc de 3,5 moles/litre, et le rapport molaire $[\text{MMA}]/[\text{CCl}_4]$, de 270.

Le ballon est alors placé dans un bain thermostaté à 60°C, sous agitation magnétique, durant 24 heures. Après ce temps, on ouvre le ballon et on dilue le milieu réactionnel avec du THF, puis on précipite le polymère dans du méthanol à froid. Le polymère est séché sous vide à 60°C jusqu'à poids constant.

Rendement en polymère :	100%
$\overline{Mn}_{exp} =$	29 800
$\overline{Mn}_{théo} =$	27 000
f =	0,91
$Mw/\overline{Mn} =$	1,48

Tacticité =
 62% syndio
 34% hétéro
 4% iso

5 Exemples 2 à 6

On procède comme à l'Exemple 1, avec les conditions suivantes :

- 191,7 mg de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$;
 - 4 ml de THF (Exemple 2) ou d'un mélange THF/eau dont les proportions varient comme indiqué dans le Tableau 1 ci-après (Exemples 3 à 5) ;
 - 3,0 ml de MMA ; et
 - 1,0 ml d'une solution de CCl_4 à une concentration de 0,1 mole/litre dans le THF,
- 15 la concentration en MMA étant donc de 3,5 moles/litre, et le rapport molaire $[\text{MMA}]/[\text{CCl}_4]$, de 280.
- Les rendements, la $\overline{Mn}_{\text{exp}}$ (calibration avec le polystyrène avec correction par un facteur 1,1) et la valeur f sont rapportés dans le Tableau 1 ci-après.

Tableau 1

Exemple	Solvant (ml)		Rendement (%)	$\overline{Mn}_{\text{exp}}$	f
	eau	THF			
2	-	4	10	4 000	0,7
3	quelques gouttes	4	10	3 900	0,72
4	0,5	3,5	38	89 600	0,12
5	1	3	55	133 600	0,11
6*	2	2	100	34 200	0,82

* La tacticité du polymère obtenu à l'Exemple 6 est de 64% syndio, 34% hétéro et 2% iso.

Exemples 7 à 10

On procède comme à l'Exemple 1, excepté que l'on modifie le rapport molaire $[\text{MMA}]/[\text{CCl}_4]$ comme indiqué dans le Tableau 2 ci-après.

Les valeurs des $\overline{Mn}_{\text{théo}}$ et $\overline{Mn}_{\text{exp}}$, du rendement, de $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ et de f sont rapportées également dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2

Exemple	$[\text{MMA}]/[\text{CCl}_4]$	$\overline{Mn}_{\text{théo}}$	$\overline{Mn}_{\text{exp}}$	Rendement (%)	$\overline{Ms}/\overline{Mn}$	f
7	270	27 000	29 800	100	1,48	0,91
8*	542	54 200	57 500	100	1,5	0,94
9	992	92 400	98 200	93	1,67	0,94
10	2157	185 700	157 500	86	1,7	1,18

* La tacticité du polymère obtenu à l'Exemple 8 est de 59% syndio, 38% hétéro, 3% iso.

Exemples 11 à 15

On a procédé comme à l'Exemple 1, avec les conditions suivantes :

- 153,4 mg de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$;
- 0,8 ml d'une solution de CCl_4 à une concentration de 0,1036 mole/litre dans le THF ; et
- 55 - précipitation des polymères dans l'heptane.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 3 ci-après.

Tableau 3

Exemple	Temps (h)	Rendement (%)	\overline{M}_n exp	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\ln[M]_0/[M]$	f
5	11	0,5	11,3	33 800	1,79	0,12
	12	2	17,5	74 000	1,64	0,192
	13	5	32	99 600	1,77	0,386
10	14	10	43	131 500	1,75	0,562
	15	24	70	144 000	2	1,2
						1,1

On observe une évolution exponentielle du rendement au cours du temps. La relation " $\ln[M]_0/[M]$ vs temps" est une relation linéaire, apportant la preuve d'un processus vivant (bon contrôle de la polymérisation). Par ailleurs, la \overline{M}_n exp varie presque linéairement avec le rendement, les déviations observées étant dues aux erreurs expérimentales.

Exemple 16 : Polymérisation du styrène

On procède comme à l'Exemple 1, avec les conditions suivantes :

- 154,6 mg (0,167 mmole) de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$;
- 2,0 ml (17,38 mmoles) de styrène (Acros), séché sur CaH_2 et distillé sur polystyryllithium ; et
- 0,8 ml d'une solution de CCl_4 à une concentration de 0,1036 mole/litre dans le THF ; et
- durée de la réaction : 120 heures.

Rendement : 72%

\overline{M}_n exp = 41 000

\overline{M}_n théo = 15 100

f = 0,37

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ = 1,98

Exemple 17 : Polymérisation du méthacrylate de n-butyle (n-BuMA)

On procède comme à l'Exemple 1, avec les conditions suivantes :

- 154,4 mg (0,167 mmole) de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$;
- 3 ml (18,86 mmoles) de n-BuMA (Acros), séché sur CaH_2 et distillé ;
- 0,8 ml d'une solution de CCl_4 à une concentration de 0,1036 mole/litre dans le THF ; et
- durée de la réaction : 48 heures.

Rendement : 100%

\overline{M}_n exp = 25 600 (calibration par le polystyrène)

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ = 1,59

Exemple 18 : Reprise de polymérisation du MMA

On procède comme à l'Exemple 1, en conduisant une première étape avec les conditions suivantes :

- 192,1 mg (0,2076 mmole) de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$;
- 3,0 ml de MMA ;
- 1,0 ml d'une solution de CCl_4 à une concentration de 0,1036 mole/litre dans le THF ; et
- durée de réaction : 17 heures.

Après cette première séquence, le rendement est de 100%, la \overline{M}_n exp est de 29 800, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ vaut 1,48, et f vaut 0,91.

On ajoute alors à nouveau 2,0 ml de THF, 2,0 ml d'eau et 3,0 ml de MMA. On laisse alors réagir durant 25 heures, toujours à 60°C. Le polymère est précipité dans le méthanol.

Après cette deuxième séquence, la \overline{M}_n exp est de 54 100, le rendement, de 100%, l'indice de polymolécularité ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), de 1,7, et f vaut 1.

Exemples 19 et 20 : Copolymérisation statistique du MMA et du n-BuMA

On procède comme à l'Exemple 1, avec cependant les conditions suivantes :

- 115 mg (0,124 mmole) de RhCl(PPh₃)₃ ;
- 1,5 ml (14,02 mmoles) de MMA et 1,5 ml (9,43 mmoles) de nBuMA ; et
- 0,6 ml d'une solution de CCl₄ à une concentration de 0,1036 mole/litre dans le THF.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 4 ci-après.

Tableau 4

Exemple	Temps (h)	Rendement (%)	\overline{M}_n exp *	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
19	1,25	34	18 500	1,88
20	18	100	54 000	1,41

* Calibration avec le polystyrène.

La \overline{M}_n théo à 100% de rendement est de 44 000. La relation " \overline{M}_n théo vs rendement" est une relation linéaire. La Tg du copolymère final, mesurée par DSC, est de 80°C, et obéit donc à la loi de Fox ($Tg_{Pn\text{-}BuMA} = 8^\circ\text{C}$ et $Tg_{PMMA} \approx 120^\circ\text{C}$). L'analyse par RMM ¹H indique une composition (en moles) de 66% en MMA et de 34% en n-BuMA.

Exemple 21 : Copolymérisation séquencée MMA-b-nBuMA

On procède comme à l'Exemple 1, en conduisant une première étape avec les conditions suivantes :

- 115 mg (0,1243 mmole) de RhCl(PPh₃)₃ ;
- 1 ml d'eau ;
- 1 ml de THF ;
- 1,5 ml de MMA ;
- 0,6 ml d'une solution de CCl₄ à une concentration de 0,1036 mole/litre dans le THF ; et
- durée de la réaction : 22 heures.

Après cette première séquence, le rendement est de 100%.

On ajoute alors à nouveau 2 ml de THF et 1,5 ml de n-BuMA et on laisse réagir durant 24 heures, la température étant toujours maintenue à 60°C. Le copolymère obtenu est précipité dans le méthanol à froid.

Le rendement total (après les deux séquences) est de 90%. Concernant le copolymère final :

$$\overline{M}_n \text{ exp} = 44 000 \text{ (calibration avec le polystyrène)}$$

$$\overline{M}_n \text{ théo} = 44 000$$

$$f = 1,0$$

$$\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,98$$

L'analyse par DSC indique deux Tg, l'une se situant à 8°C (correspondant au bloc de Pn-BuMA), et l'autre à 117°C (correspondant au bloc de PMMA).

Exemple 22: Polymérisation du MMA avec formation du complexe de rhodium in situ

Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées dans l'Exemple 1. Dans un tube, on introduit 0,0292 g de RhCl₃.H₂O (0,139 mmole) ainsi que 0,1465 g, soit 4 équivalents, de triphénylphosphine (préalablement recristallisées dans l'éthanol). On effectue une série de trois cycles vide-azote afin d'éliminer l'oxygène. On additionne à l'aide d'une seringue 1,4 ml d'eau bidistillée ainsi que 1,4 ml de THF (ceux-ci ayant été dégazés par passage d'un flux d'azote). Le milieu réactionnel est alors placé dans un bain à 60°C durant une période de 1 heure. On ajoute ensuite 2 ml de MMA ainsi que 0,6 ml d'une solution (0,1036 mole/l) de CCl₄ dans le THF. On laisse réagir pendant 16 h à 60°C. Le milieu réactionnel est dissous dans du THF et précipité dans du THF. On obtient un rendement quantitatif en polymère. La \overline{M}_w , calculée par GPC, est de 28500 (calibration polystyrène) ; f vaut 1,05 ; et $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ vaut 1,45.

Exemples 23 à 27 : Polymérisation du MMA dans un mélange eau/THF à 68°C

On procède comme à l'Exemple 1, avec les conditions suivantes :

- 5 - 1 ml de THF
- 1 ml d'eau
- 1,5 ml de MMA
- 0,5 ml de CCl_4 à une concentration de 0,1036 mole/litre dans le THF ;
- 0,096 g de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$
- 10 - température : 68°C
- précipitation des polymères dans l'heptane.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 5 ci-après, à partir duquel on peut formuler les mêmes observations que pour les Exemples 11 à 15.

15

Tableau 5

Exemple	Temps (min)	Rendement (%)	$\overline{M}_n^{\text{exp}}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\ln[M]_0/[M]$
23	30	24	15 980	1,95	0,27
24	60	33	22 150	1,91	0,40
25	120	41	26 120	1,84	0,53
26	250	57	48 720	1,51	0,84
27	480	86	58 100	1,58	1,97

Revindications

1. Procédé de polymérisation ou copolymérisation radicalaire contrôlée de monomères (méth)acryliques et/ou vinyliques et/ou vinylidéniques et/ou diéniques, caractérisé par le fait que l'on polymérisé ou copolymérisé en masse, solution, émulsion ou suspension, à une température pouvant descendre jusqu'à 0°C, au moins un desdits monomères en présence d'un système d'amorçage comprenant :
 - au moins un composé générateur de radicaux non peroxydique ; et
 - au moins un catalyseur constitué par un complexe de métal, représenté par la formule suivante (I) :



35

dans laquelle :

- M représente Rh, Co, ou Ir ;
- A représente un halogène ou un pseudo-halogène ;
- les L, identiques ou différents, représentent chacun un ligand, pouvant être un ligand chiral, qui est choisi parmi le cyclooctadiène, $\text{PRR}'\text{R}''$, $\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}'')$, $\text{NRR}'\text{R}''$, ORR' , SRR' , SeRR' , $\text{AsRR}'\text{R}''$, $\text{SbRR}'\text{R}''$, chaque R, R', R'' représentant indépendamment un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{14}$, éventuellement substitué, ou un groupe aromatique éventuellement substitué,
- 45 au moins deux de ces ligands pouvant être reliés entre eux par un ou plusieurs radicaux bivalents ;
- a est un entier tel que $1 \leq a \leq 3$;
- n est un entier tel que $1 \leq n \leq 5$,

50

et en l'absence d'activateur.

2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le métal M est Rh.
3. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que A représente un halogène choisi parmi Cl, Br, F et I ou un pseudo-halogène choisi parmi CN, NCS, NO_2 , NO_3 , N_3 , OCOCF_3 , OCOCH_3 et BF_4^- .

4. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les L représentent chacun une phosphine PRR'R'', R, R', R'' représentant chacun indépendamment un groupe alkyle en C₁-C₁₄ pouvant être substitué par SO₃⁻, COOH, alcoxy, alkyl-S- ou un groupe aromatique pouvant être substitué par au moins un groupement choisi notamment parmi halogène, alkyle, CF₃, alcoxy, NO₂, SO₃⁻, au moins deux de ces ligands pouvant être reliés pour former une polyphosphine, laquelle peut contenir au moins un hétéroatome, tel que N, P, S et O.
5. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le radical bivalent reliant deux ligands L est un radical alkylène.
10. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le complexe de formule (I) porte une charge cationique.
15. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur est RhCl(PRR'R''), R, R' et R'' étant tels que définis à la revendication 1, et notamment RhCl(PPh₃)₃ ou RhBr(PPh₃)₃.
20. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le complexe de formule (I) est formé in situ dans le milieu réactionnel à partir d'un sel métallique de formule MA_b ou MA_b.xH₂O, M et A étant tels que définis à la revendication 1, b valant 2 ou 3, et x étant compris entre 1 et 10, et des ligands L tels que définis à la revendication 1.
25. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'on choisit les sels métalliques anhydres MA_b parmi RhCl₃, RhI₃, CoCl₂, CoF₂ et CoF₃, et les sels métalliques hydratés MA_b.xH₂O parmi RhBr₃.2H₂O, RhCl₃.xH₂O (x étant compris entre 1 et 10) et CoCl₂.6H₂O.
30. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le composé générateur de radicaux libres est monofonctionnel et choisi dans les classes des composés suivants :

(a) les dérivés de formule :



où :

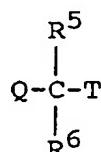
- Y = Cl, Br, I, F, H ou -CR¹R²OH, R¹ et R² représentant chacun indépendamment hydrogène ou alkyle en C₁-C₁₄ ; et
- Z = Cl ou Br ;

(b) les dérivés de formule :



où R³ représente phényle ; benzyle ; benzoyle ; alcooxycarbonyle ; R⁴CO avec R⁴ représentant alkyle en C₁-C₁₄ ou aryle ; alkyle ; mésityle ; trifluorométhyle ; ou nitro ;

(c) les dérivés de formule :

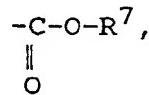


55

dans laquelle :

- Q représente un atome de chlore ou de brome ou un groupe acétate ou trifluoroacétate ou triflate ;
- R⁵ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₄ ou un groupe aromatique, ou un groupe -CH₂OH ;
- T représente un groupe

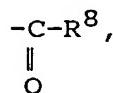
5



10

avec R⁷ représentant hydrogène ou un groupe alkyle ou aromatique; un groupe CN ; un groupe

15



20

avec R⁸ représentant alkyle en C₁-C₁₄, phényle ou isocyanate ; un groupe hydroxyle ; un groupe nitro ; un groupe amino substitué ou non ; un groupe alcoxy en C₁-C₁₄ ; un groupe R⁹CO, avec R⁹ représentant alkyle en C₁-C₁₄ ou aryle ;

- R⁶ représente un groupe entrant dans les définitions de R⁵ ou de Q ou un groupe fonctionnel tel qu'hydroxyle, nitro, amino substitué ou non, alcoxy en C₁-C₁₄, acyle, acide carboxylique, ester ;

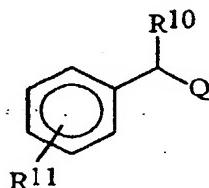
(d) les composés lactones ou lactames halogénés en α ;

(e) les N-halosuccinimides et les N-halophtalimides ;

(f) les halogénures d'alkyl-sulfonyle et les halogénures d'arylène-sulfonyle ;

(g) les composés de formule :

35



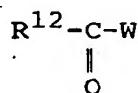
40

où :

- R¹⁰ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₄ ou un groupe acide carboxylique, ester, nitrile ou cétone ;
- R¹¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₄, hydroxyle, acyle, amine substituée ou non, nitro, alcoxy en C₁-C₁₄ ou sulfonate ; et
- Q a la signification donnée précédemment ;

(h) les composés de formule :

50



55

où :

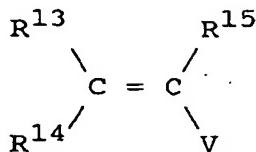
- R¹² représente alkyle en C₁-C₁₄ ou aryle ;

- W représente halogène ou pseudo-halogène ;

(i) les composés de formule :

5

10



où :

- 15 - R^{13} , R^{14} et R^{15} représentent chacun indépendamment alkyle en C_1-C_{14} ou aryle ; et
- V représente halogène, acétate, trifluoroacétate, triflate ;

(j) les halogénures aromatiques de formule :

20

Ar - U

où :

- 25 - Ar représente un groupement aromatique, tel que $C_6H_5^-$ pouvant être substitué en position ortho, méta ou para par un groupement électroattracteur ou électrodonneur ; et
- U représente un halogène.

30 11. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le composé générateur de radicaux est multifonctionnel et est constitué par au moins deux groupements générateurs de radicaux monofonctionnels issus des classes (c) à (j) définies à la revendication 8, reliés par une chaîne d'unités méthylène ou par un cycle benzénique, ou est choisi parmi les anhydrides acétiques comme l'anhydride d'acide chloroacétique et l'anhydride d'acide chlorodifluoroacétique, et les tri- ou tétrahalométhanes et les dérivés trichlorométhylés des classes (a) et (b) définies à la revendication 8.

35 12. Procédé conforme à la revendication 10, caractérisé en ce que le composé générateur de radicaux est un halogénure d'alkyle ou un halogénure d'alkyl- ou arylène-sulfonyle.

40 13. Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le rapport molaire du ou des monomères sur le ou les composés générateurs de radicaux est de 1 - 100 000.

45 14. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le rapport molaire du métal M sur le (ou les) générateur(s) de radicaux est de 0,01 à 100.

50 15. Procédé conforme à l'une des revendications 8 à 14, caractérisé en ce que le rapport molaire L:M est compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 1 et 5.

16. Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la polymérisation ou copolymérisation est effectuée à une température de $0^\circ C$ à $130^\circ C$.

55 17. Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les monomères polymérisables ou copolymérisables comprennent au moins un monomère choisi parmi les méthacrylates, les acrylates, les dérivés vinylaromatiques, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle, et le fluorure de vinylidène.

18. Procédé conforme à la revendication 17, caractérisé en ce que le monomère est choisi dans le groupe comprenant le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylonitrile et le styrène.

19. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'on conduit une copolymérisation séquentielle en introduisant, dans le milieu de polymérisation dans lequel le premier monomère a été polymérisé, un second monomère le cas échéant avec un nouvel ajout de système d'amorçage.
- 5 20. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'on conduit la (co)polymérisation en milieu aqueux, en présence ou non d'émulsifiants ; en présence d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques, tels que les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures chlorés, les éthers cycliques, les esters et les cétones ; ou dans un mélange d'eau et d'eau moins un solvant précité.
- 10 21. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'on conduit la (co)polymérisation des (méth)acrylates d'alkyle et du styrène en présence du système d'amorçage halogénure d'alkyle/RhCl(PPh₃)₃ dans un mélange eau/solvant organique.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 1442

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D, A	TAKAYUKI OTSU: "NEW INITIATOR SYSTEMS FOR RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B, POLYMER LETTERS, vol. 5, no. 8, août 1967, page 697-701 XP000202806		C08F4/00
A	EP 0 265 091 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.)		
A	EP 0 072 066 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.)		
A	US 4 145 486 A (W.O.HAAG)		
A	CS 162 162 B (F. HRABAK) & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 14, 4 octobre 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 94941, "POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF VINYLIC OR DIENE COMPOUNDS" page 20; colonne 1; * abrégé *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	24 février 1998	Cauwenberg, C	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
F : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

